

В зависимости от применяемых электролитов внутренние слои покрытий состоят из оксида алюминия, а внешние слои содержат компоненты, сформированные в результате термохимических преобразований электролита.

Библиографические ссылки

1. Микродуговое оксидирование: теория, технология, оборудование / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин и др. М.: Экомет, 2005.
2. Черненко В. И., Снежко Л. И., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991.
3. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, В. В. Стацура и др. // Вестник машиностроения. 2003. № 2. С. 56–63.
4. Гордиенко П. С. О кинетике образования МДО-покрытий на сплавах алюминия // Защита металлов. 1990. Т. 6, № 3. С. 467–470.
5. Мамаев А. И., Мамаева В. А. Сильноточковые микролазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
6. Ерохин А. Л. Модель формирования окидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 39–44.
7. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлов, В. А. Баутин и др. // Защита металлов. 2006. Т. 42, № 2. С. 173–184.
8. Ракоч А. Г. Микродуговое оксидирование легких сплавов // Металлург. 2010. № 6. С. 58–61.
9. Дударева Н. Ю. Моделирование процесса формирования упрочненного слоя при микродуговом ок-

сидировании алюминиевых образцов // Известия вузов. 2008. № 3. С. 63–65. (Сер. Авиационная техника.)

10. Тихоненко В. В., Шкилько А. М. Метод микродугового оксидирования // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2012. № 2/13. С. 13–18.

References

1. Suminov I. V., Epelfeld A. V., Lyudin V. B. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie: teoriya, tekhnologiya, oborudovanie* (Microarc oxidation: theory, technology, equipment). Moscow, Ekomet, 2005, 368 p.
2. Chernenko V. I., Snezhko L. I., Papanova I. I. *Poluchenie pokrytiy anodno-iskrovym elektrolizom* (Getting coating the anode-spark electrolysis). Leningrad, Khimiya, 1991, 128 p.
3. Mikheyev A. Ye., Girn A. V., Statsura V. V., Golenkova A. A. et al. *Vestnik mashinostroeniya*. 2003, № 2, pp. 56–63.
4. Gordienko, P.S. *Zashchita metallov*. 1990, vol. 6, № 3, pp. 467–470.
5. Mamaev A. I., Mamayeva V. A. *Sil'notokovye mikrolazmennye protsessy v rastvorakh elektrolitakh* (High current mikrolazmennye processes in solutions of electrolytes). Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN, 2005, 255 p.
6. Erokhin A. L. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1996, № 5, pp. 39–44.
7. Rakoch A. G., Khokhlov V. V., Bautin V. A., Lebedev N. A. *Zashchita metallov*. 2006, vol. 42, № 2, pp. 173–184.
8. Rakoch A. G. *Metallurg*. 2010, № 6, pp. 58–61.
9. Dudareva N. Yu. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Aviatcionnaya tekhnika*. 2008, № 3, pp. 63–65.
10. Tikhonenko V. V., Shkilko A. M. *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*. 2012, № 2/13, pp. 13–18.

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Вахтеев Е. В., Алексеева Е. Г., Башков И. В., 2013

УДК 541.138.2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

А. Е. Михеев, Т. В. Трушкина, А. В. Гирн, Д. В. Раводина, С. С. Ивасев

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева.
Россия, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: michla@mail.ru

Рассмотрены химические процессы, протекающие при микродуговом оксидировании (МДО) алюминиевого сплава АМг-6 в силикатно-щелочном электролите; показаны возможные химические превращения в результате взаимодействия компонентов, входящих в состав электролитов; приведены результаты исследований по определению элементного состава получаемых покрытий; установлена зависимость содержания таких оксидных элементных форм, как SiO_2 и Al_2O_3 химического состава покрытия от технологических режимов. Проведенные исследования показывают, что покрытие на образцах алюминиевого сплава состоит из двух основных оксидных элементных форм: SiO_2 и Al_2O_3 . При проведении исследования фазового состава покрытия методом рентгеноструктурного анализа было выявлено, что покрытие, сформированное микродуговым оксидированием на сплаве АМг-6, состоит из α и γ - Al_2O_3 , причем α фаза Al_2O_3 присутствует только во внутренних слоях покрытия, γ - Al_2O_3 присутствует по всей толщине покрытия, и на внешнем крае покрытия выявлена фаза муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и оксид кремния SiO_2 .

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, химические реакции, алюминиевый сплав, элементный анализ.

CHEMICAL PROCESSES AT MICROARC OXIDATION

A. E. Miheev, T. V. Trushkina, A. V. Girn, D. V. Ravodina, S. S. Ivasev

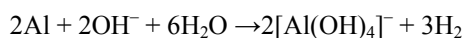
Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prosp., Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail: michla@mail.ru

The authors consider the chemical processes occurring during microarc oxidation (MAO) of the aluminum alloy AMG-6 silicate-alkaline electrolyte, the possible chemical changes as a result of interaction of the components included in the electrolyte, the results of studies to determine the elemental composition of the coatings, the dependence of the content of such oxide elemental forms of SiO_2 and Al_2O_3 as the chemical composition of the coating process conditions. The studies indicate that the coating of the aluminum alloy samples consists of two basic elements if the oxide forms, such as SiO_2 and Al_2O_3 . The study of the phase composition of the coating made with X-ray analysis revealed that the coating formed by oxidizing microarc alloy AlMg-6 consists of α and γ - Al_2O_3 , with Al_2O_3 , and the α phase is present only in the inner layers of the coating, γ - Al_2O_3 is present throughout all the thickness of the coating, and on the outer edge of the coating the mullite phase ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and silica SiO_2 was revealed.

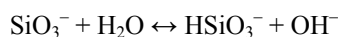
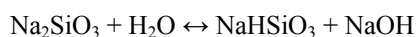
Keywords: microarc oxidation, chemical reaction, aluminum alloy elemental analysis.

Микроплазменное оксидирование является сложным многофакторным процессом. Влияние отдельных факторов на свойства и качество покрытий исследуются достаточно широко, особое внимание уделяют анодно-катодному режиму процесса, который обеспечивает получение покрытий с повышенными физико-механическими характеристиками, такими как адгезия, микротвердость, прочность и износостойкость [1; 2]. Но в данный период по микроплазменным процессам еще нет целостной картины, описывающий весь процесс МДО, в том числе и с точки зрения происходящих химических процессов. Характеристики МДО покрытий в значительной степени зависят от технологических режимов, состава и концентрации электролитов и ряда других факторов. В работе рассмотрены процессы химических превращений в силикатно-щелочном растворе электролита, в котором содержащиеся катионы и/или анионы образуют нерастворимые оксиды, входящие в состав покрытия. Обработке подвергались образцы из алюминиевого сплава АМг-6 в электролите, содержащем 4 г/л NaOH и 10 г/л Na_2SiO_3 , при следующих технологических режимах: плотность тока $I = 5\text{--}40 \text{ А/дм}^2$; продолжительность оксидирования – 60 мин; соотношение анодной и катодной составляющих силы тока $I_k/I_a = 0,6\text{--}1,4$; температура электролита – $15\text{--}40^\circ\text{C}$. В процессе химических превращений происходит последовательное формирование покрытия переменного фазового состава, содержащее различные аллотропические модификации оксида алюминия: α - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 и муллита $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Рассмотрим возможные химические реакции, приводящие к их образованию.

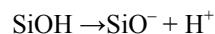
В процессе МДО на поверхности металла возможно растворение алюминия с образованием тетрагидроксоалюмината:



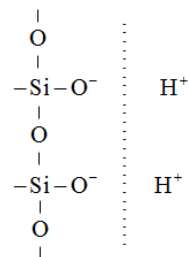
В электролите происходит диссоциация силиката натрия:



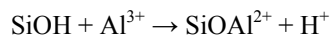
При взаимодействии силикат-иона с водой образуется поликремнекислота HSiO_3 . Возникшее поверхностное соединение – поликремнекислота – содержит реакционноспособные силанольные группы SiOH , способные к частичной диссоциации в воде по кислотному типу:



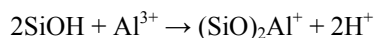
Образующиеся ионы H^+ переходят в жидкую фазу, но вследствие кулоновского взаимодействия с ионами SiO^- образуют внешнюю обкладку в растворе у поверхности твердой фазы. Ионы OH^- способствуют диссоциации силанольных (SiOH) групп. Возникает ЭДС с внутренней обкладкой (определяющей отрицательный знак $\Delta\phi$), состоящей из SiO^- . Потенциалопределяющими ионами будут ионы, влияющие на степень диссоциации SiOH -групп, а именно H^+ и OH^- :



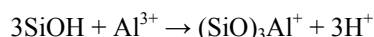
Затем происходит взаимодействие ионов алюминия с одной силанольной группой (образование моодентатного комплекса):



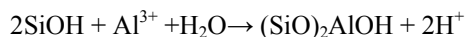
Связывание одного иона алюминия с двумя силанольными группами (образование бидентатного комплекса) выражается формулой



Связывание одного иона алюминия с тремя силанольными группами (образование тридентатного комплекса):



а также образование комплекса, в котором с силанольной группой взаимодействует гидролизированный ион металла:



В этом растворе возможен гидролиз компонентов электролита с последующим термоллизом продуктов гидролиза в зоне разряда:

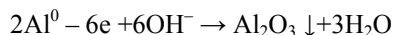
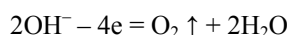


Авторы работы [1] считают, что разлагаясь, при высоких температурах кремниевая кислота дает диоксид кремния SiO_2 в виде α -кristобалита и α -кварца, и воду, а далее возможно образование силиманита на алюминиевом электроде по реакции

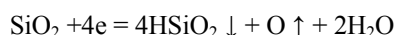
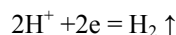
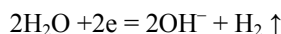


Если в составе электролита есть силикаты, то образующийся из них в разряде оксид кремния при нагреве с Al_2O_3 и другими оксидами металлов может дать тугоплавкие и термически стойкие вещества, не взаимодействующие с растворами большинства кислот и щелочей – алюмосиликаты, такие, как ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ [3].

При МДО выделяют реакции анодного и катодного полупериода [3]. В анодный полупериод будут протекать реакции растворения алюминия, образование кислорода из гидроксид-ионов и оксида алюминия:



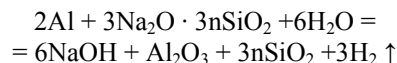
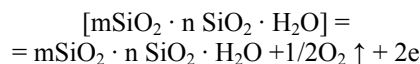
В катодный полупериод будет происходить восстановление воды, ионов водорода и оксидов металлов, входящих в состав покрытия:



В присутствии метасиликата натрия в анодный полупериод становится возможным разряд ионов HSiO_3^- – продуктов гидролиза метасиликата натрия:



Кроме того, при повышенных температурах в каналах пробоя пленки может протекать химическая реакция алюминия с метасиликатом натрия, приводящая к образованию силикатов типа $n\text{SiO}_2$ и $m\text{SiO}_2$ алюмосиликатов с фазами – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (каолин), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (силиманит):



На поверхности металла возможно образование неоднородного покрытия, включающего оксид алюминия и поверхностные комплексы, образующиеся в результате взаимодействия с силанольными группами, а также формирование покрытия переменного фазового состава, содержащего различные аллотропические модификации оксида алюминия (α – Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3) и муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$).

В работе были проведены исследования по выявлению химического состава полученных покрытий на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Quant'x. По результатам элементного анализа на образцах алюминиевого сплава АМг-6, обработанных МДО в силикатно-щелочном электролите, было выявлено содержание таких оксидных элементных форм, как SiO_2 и Al_2O_3 (рис. 1), содержание которых зависит от технологических режимов.

В работе [4] установлено, что покрытие, сформированное микродуговым оксидированием на сплаве АМг-6, состоит из α и γ - Al_2O_3 , причем α фаза Al_2O_3 присутствует только во внутренних слоях покрытия, γ - Al_2O_3 присутствует по всей толщине покрытия и на внешних слоях покрытия выявлена фаза муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и оксида кремния SiO_2 . Изменение количественного соотношения фазовых составляющих Al_2O_3 от плотности тока I_S и отношения I_K/I_a представлены на рис. 2.

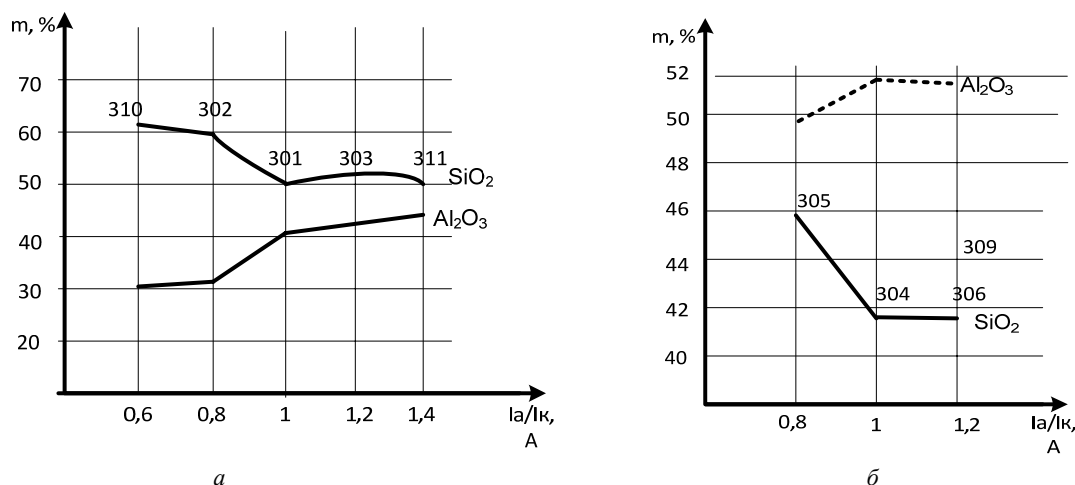


Рис. 1. Изменение химического состава МДО-покрытия в зависимости от I_K/I_a :
а – плотность тока 20 А/дм^2 ; б – плотность тока 10 А/дм^2

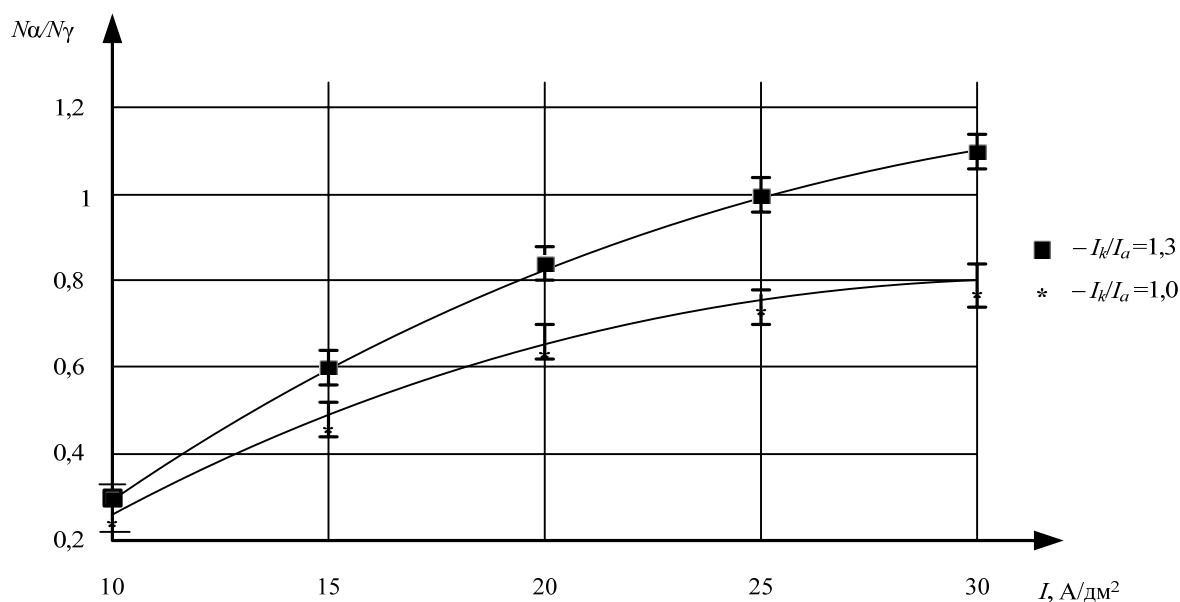


Рис. 2. Изменение количественного соотношения фазовых составляющих Al_2O_3 от плотности тока:
 ■ – $I_k/I_a = 1,3$; * – $I_k/I_a = 1,0$

Повышение содержания модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии, происходит за счет роста плотности тока и увеличения отношения I_k/I_a .

В процессе химических превращений происходит последовательное формирование покрытия переменного фазового состава, содержащее различные аллотропические модификации оксида алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментально подтверждено, что образование различных аллотропических модификаций, содержание той или иной фазы Al_2O_3 и муллита зависит от режимов обработки: соотношения анодной и катодной составляющих силы тока и плотности тока.

Библиографический список

1. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов и др. М. : ЭКОМЕТ, 2005.
2. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз / А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, В. Н. Бориков, Т. И. Дорофеева. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010.
3. Кузнецов Ю. А., Кулаков К. В., Гончаренко В. В. Особенности выбора электролита для получения толстослойных керамических покрытий [Электронный ресурс]. URL: http://science-bsea.narod.ru/2011/mashin_2011_14/kuznecov_texno.htm.
4. Обобщенная модель микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А. Е. Михеев, В. В. Ста-

цупа, А. А. Голенкова, С. С. Ивасев // Перспективные материалы, технологии, конструкции : сб. науч. тр. Всерос. науч.-техн. конф. КГАЦМиЗ. Красноярск, 2002. С. 136–141.

References

1. Suminov I. V. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tehnologiya, oborudovanie)* (Microarc oxidation (the theory, technology, equipment)). Moskov, EKOMET, 2005, 368 p.
2. Mamaev A. I., Mamaeva V. A., Borikov V. N., Dorofeeva T. I. *Formirovanie nanost-rukturnyh nemetallicheskih neorganicheskikh pokrytii putem lokalizacii vysokoenergeticheskikh potokov na granice razdela faz* (Formation of nanostructured inorganic non-metallic coatings by the localization of high-energy fluxes at the interface). Tomsk, 2010, 360 p.
3. Kuznecov Yu. A., Kulakov K. V., Goncharenko V. V. *Osobennosti vybora elektrolita dlya polucheniya tolstosloynnykh keramicheskikh pokrytii* (Features choice of electrolyte to produce thick ceramic coatings). Available at: http://science-bsea.narod.ru/2011/mashin_2011_14/kuznecov_texno.htm.
4. Miheev A. E., Statsura V. V., Golenkova A. A., Ivasev S. S. *Sb. nauch. tr. Vseros. nauch.-tekhn. konf. "Perspektivnyye materialy, tekhnologii, konstruksii"* (Fri. Scientific. tr. All-Russia. scientific and engineering. Conf "Advanced materials, technology, design"). Krasnoyarsk, 2002, pp. 136–141.

© Михеев А. Е., Трушкина Т. В., Гирн А. В., Раводина Д. В., Ивасев С. С., 2013